



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : A61K 6/06, C04B 35/80		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/27558
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. December 1994 (08.12.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01694		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Mai 1994 (25.05.94)			
(30) Prioritätsdaten: PCT/EP93/01307 25. Mai 1993 (25.05.93) WO		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(34) Länder für die die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist: DE usw. P 43 41 130.4 2. December 1993 (02.12.93) DE			
(71)(72) Anmelder und Erfinder: HAHN, Rainer [DE/DE]; Sülchenstrasse 9, D-72108 Rottenburg (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAHN, Petra [DE/DE]; Sülchenstrasse 9, D-72108 Rottenburg (DE). HAHN, Werner [DE/DE]; Hindenburgstrasse 119, D-73728 Esslingen (DE).			
(74) Anwälte: VON SAMSON-HIMMELSTJERNA, Friedrich, R. usw.; Widenmayerstrasse 5, D-80538 München (DE).			
(54) Title: CERAMIC DENTAL RESTORATIONS, DENTAL PROSTHESES, MEDICAL IMPLANTS AND MOULDED BODIES, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME			
(54) Bezeichnung: KERAMISCHE ZAHNRESTAURATIONEN, DENTALPROTHESEN UND MEDIZINISCHE IMPLANTATE UND PASSKÖRPER, SOWIE VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG			
(57) Abstract			
<p>A process is disclosed for producing accurately shaped moulded bodies as dental restorations, dental prostheses, dental implants, epitheses, medical implants and bone prostheses from a mixture of a silicium-containing polymer and a reactive filler. After shaping, the mixture is at least partially cured and subjected in the absence of oxygen to a pyrolysis and reaction process and if required to an additional oxidation process.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung formgenauer Paßkörper als Zahnrestorationen, Dentalprothesen, Zahnimplantate, Epithesen, medizinische Implantate und Knochenersatz, ausgehend von einer Mischung aus siliciumhaltigem Polymer und reaktivem Füllstoff, wobei die Mischung nach der Formgebung wenigstens teilweise ausgehärtet wird und im wesentlichen unter Sauerstoffausschluß einem Pyrolyse- und Reaktionsprozeß und, gegebenenfalls, einem weiteren Oxidationsprozeß unterworfen wird.</p>			

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauritanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TC	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

5

**Keramische Zahnrestaurationen, Dentalprothesen und medizinische Implantate und Paßkörper, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung**

10

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft keramische Paßkörper, insbesondere Zahnrestaurationen, Zahnprothesen, Zahnimplantate, Epithesen, medizinische Formkörper wie z. B. Schienen, Implantate und Knochenersatz und medizinische Instrumente, sowie ein Verfahren zur Herstellung solcher Paßkörper.

20

Zahnersatz und Zahn-Füllungsmaterialien werden stark beansprucht und müssen daher eine entsprechende Festigkeit und Härte gegenüber mechanischen Einwirkungen, eine hohe Verschleißfestigkeit und Resistenz gegenüber chemischen Noxen, Speisen, Speichel und Bakterien aufweisen. Sie müssen ferner physiologisch verträglich, biokompatibel und außerdem leicht zu verarbeiten sein sowie eine hohe Paßgenauigkeit besitzen.

30

Keramische Zahnrestaurationen werden bislang labortechnisch hergestellt und mit Hilfe eines geeigneten Befestigungsmediums an der gesunden Zahnhartsubstanz fixiert. Hierbei wird der Defekt nach Entfernung des kariösen Zahnhartgewebes zur Kaufläche hin divergierend präpariert und zur Aufnahme einer extern hergestellten Restauration vorbereitet. Die Kavität wird im allgemeinen unter Verwendung elastomerer Abdruckmassen abgeformt und ein Modell des Kiefers bzw.

35

der Kavität erstellt. In einer komplizierten Fertigungskette unter Einsatz kostenintensiver Anlagentechnik, beispielsweise Gußschleudern und Sinteröfen, wird die jeweilige Restauration indirekt hergestellt. Der Laboraufwand ist  
5 ausgesprochen hoch und die Genauigkeit aufgrund der indirekten Fertigung über mehrere Zwischenschritte limitiert (Hahn, R. und C. Löst, C., Dtsch. Zahnärztl. Z. 47, 659; 1992).

10 Neuere Verfahren sehen eine direkte Digitalisierung der Kavitätendaten z.B. unter Einsatz eines Videosystems vor. Die Restauration wird am Bildschirm digital erstellt und anschließend durch numerische Ansteuerung einer geeigneten Schleifmaschine aus vorgefertigten Rohlingen herausge-  
15 schliffen. Beispielsweise offenbart die EP-A-0 054 786 ein Verfahren zur Herstellung von Inlays aus Silikatkeramiken, bei dem von einem Defekt entsprechende Abbildungsinformationssignale erzeugt werden, die in einem Rechner zu Steuerungssignalen für eine Bearbeitungsmaschine umgewandelt werden. Silikatkeramiken, insbesondere Dentalporzellane, ent-  
20 halten einen nennenswerten Anteil an kristallinem oder amorphem  $\text{SiO}_2$  und sind wenig bruchzäh sowie hydrolyseempfindlich. Die zu fertigende Formenvielfalt und Genauigkeit ist aufgrund von Ungenauigkeiten bei der Bildentstehung und  
25 der digitalen Konstruktion (CAD), vor allem aber durch die ungenügenden Abbildungseigenschaften und die limitierte Genauigkeit einfacher CAM-Anlagen oder Schleifmaschinen stark limitiert. Darüber hinaus ist die Bearbeitung bruch-  
30 zäher Keramiksyste me mit hohen Festigkeitskennwerten aufgrund der charakteristischen Spanbildungsmechanismen bei der Diamantbearbeitung nicht möglich.

Die DE-A-40 09 985 beschreibt die Herstellung von Dentalprothesen mit einem elektrisch leitfähigen keramischen  
35 Material, beispielsweise mit Nitridkeramiken. Das elektrisch leitfähige Material ermöglicht hierbei eine Bearbeitung des zunächst hergestellten Rohlings mittels elektri-

5 scher Entladung. Auch bei derartigem Vorgehen läßt die Genauigkeit der Formgebung zu wünschen übrig. Ferner weisen nichtoxidische Keramiken, insbesondere Nitridkeramiken, eine schwarze Eigenfarbe auf, was einer Verwendung als Zahnersatzwerkstoff aus ästhetischen Gründen entgegensteht.

10 Zur Restauration zerstörter Zahnhartsubstanz stehen derzeit verschiedene Restaurationswerkstoffe zur Verfügung. Metalle und Metallegierungen besitzen zwar gegenüber anderen Werkstoffen den Vorteil einer erhöhten Festigkeit und plasti-  
15 schen Verformbarkeit, sie erfordern aber, insbesondere bei kleinen und mittleren Defekten, extensive Präparationsmaßnahmen mit zum Teil erheblichen Opfern an gesunder Zahnhartsubstanz. Ästhetische Gesichtspunkte können bei der Verwendung von Metallen nicht oder nur durch aufwendige Verblendtechniken berücksichtigt werden. Der Einsatz von Amalgamlegierungen ist außerdem wegen des Verdachts ihrer Toxizität zunehmend umstritten.

20 Keramische Zahnrestaurationswerkstoffe weisen gegenüber anderen Restaurationsmaterialien im Hinblick auf ihre Biokompatibilität, chemisch biologische Beständigkeit im Mundmilieu, geringe Neigung zur Belagbildung und ästhetische Brillanz verschiedene Vorteile auf (Hahn, R. und C. Löst, C., Dtsch. Zahnärztl. Z. 47, 659; 1992). Herkömmliche Dentalporzellane bestehen jedoch größtenteils aus einer amorphen Glasmatrixphase mit stochastisch dispergierten, anorganischen Füllstoffen. Die Sprödigkeit der hydrolyseempfindlichen Glasmatrix resultiert in einem werkstoffspezifisch geringen Widerstand gegenüber zugspannungsbedingten  
25 Rißinduktions- und Rißwachstumseffekten sowie feuchtigkeitsinduzierten Korrosionserscheinungen (Hahn, R, Dental-Labor XL, 12/92, 1, 1992). Eine strenge Indikationsstellung auf schmelzbegrenzte intrakoronale Defekte, Verblendschalen (Veneers) und bedingt Einzelzahnkronen sowie zumeist aufwendige adhäsive Eingliederungstechniken sind erforderlich, um den ansonsten hohen klinischen Frakturnraten zu entgeg-  
30  
35

nen. Darüber hinaus sind sämtliche bisher bekannten zahn-  
technischen Fertigungsverfahren zur Herstellung keramischen  
Zahnersatzes wenig zuverlässig, äußerst aufwendig, durch  
hohe Ausschußraten gekennzeichnet und extrem zeit- und  
kostenintensiv (Hahn, R et al., Quintessenz 44, 609-619,  
1993).

Sogenannte "Komposits", die in neuerer Zeit zunehmend als  
Zahnfüllmaterial verwendet werden, bestehen aus einem orga-  
nischen Kunststoff und einem anorganischen Füllstoff. Die  
US-A-3 423 828 beschreibt beispielsweise künstliche Zähne,  
in denen zahnärztliche Kunststoffe, beispielsweise Poly-  
methacrylate, mit feinen Porzellanpartikeln verstärkt  
werden, wobei die Porzellanpartikel zur besseren Integra-  
tion in den Verbund mit Silanen beschichtet werden. Heute  
werden als Monomerkomponente bzw. Polymerkomponente des  
Kunststoffanteils wegen der relativ geringen Schrumpfung  
des Materials bei der Aushärtung Produkte bevorzugt, wie  
sie aus der Umsetzung von Glycidylmethacrylat und Bisphe-  
nol-A entstehen. Derartige Komposits sind jedoch im Mundmi-  
lieu, insbesondere im Bereich der funktionell belasteten  
Kauflächen, nicht ausreichend funktionsstabil und unter-  
liegen zum Teil ausgeprägten Wechselwirkungen mit den umge-  
benden Medien des Mundmilieus. Dies führt zu Quellung und  
zu chemisch-biologischer Degradation und Hydrolyse.

Die DE-A-39 09 994 beschreibt eine dentale Keramikmasse in  
Pulverform, die mit einem lichtpolymerisierbaren Kunst-  
stoffzusatz vermengt ist. Durch Polymerisation unter Licht-  
einfluß verfestigt sich die Kunststoffmasse. Die plastisch  
ausgeformte und auf einem Zahnstumpf oder in einer Kavität  
erstarrte Masse wird anschließend entnommen und in einem  
Keramikofen in Luftatmosphäre gebrannt, wobei die Kunst-  
stoffmatrix weitgehend rückstandsfrei verbrennt, was zu  
hohen Schrumpfungen führt und in klinisch nicht akzeptablen  
Paßgenauigkeiten und geringen Festigkeiten resultiert.  
Durch die Verbrennung des Kunststoffvolumens und der ausge-

prägen Sinterschrumpfung der nicht vorverdichteten Keramikpartikel kommt es zu extremen Volumenschwindungen sowie zahlreichen fertigungsbedingten Volumenfehlern in der Keramikstruktur, wie z. B. Blasenbildungen, Phasenbildungen, Einschlüssen und Spannungen.

In neuerer Zeit hat die Herstellung von Keramiken durch Pyrolyse von Polymeren auf Siliciumbasis, beispielsweise polymerisierter Silane, Silazane, Carbosilane, Borocarbosilane oder Siloxane zunehmend Interesse gefunden. Bei der Pyrolyse werden die Polymere in kleinere Bruchstücke gespalten und wenigstens teilweise in keramische Strukturen umgewandelt bzw. keramisiert. Die mit der Pyrolyse einhergehende Schrumpfung des Polymers stellt jedoch ein anwendungstechnisches Problem dar. Zur Verringerung dieses Problems werden daher beispielsweise in der DE-A-39 26 077 und der DE-A-40 23 849 Systeme vorgeschlagen, die inerte oder reaktive Füllstoffe in einer siliciumorganischen Polymermatrix eingebettet enthalten (vgl. Seyferth, D. und Rees, W.S.; in: "Better Ceramics Through Chemistry III", Hrsg. C.J. Brinker, MRS. Pittsburgh, 1988; S. 444; und Greil, P. und Seibold, M.M.; in: "Advanced Structural Inorganic Composites", Symposium 2 of 7th CIMTEC World Ceramic Congress, ed. by D. Vincenzini; Elsevier, Amsterdam, 1991, S. 555). Reaktive Füllstoffe sind Substanzen, beispielsweise Elemente der Übergangsmetalle, die mit den Abbauprodukten aus der Polymermatrix und/oder gegebenenfalls einem Reaktivgas reagieren können. Es kommt somit zu einem Einbau des umgesetzten Füllstoffs in eine Matrix aus umgewandeltem, glasartig keramisiertem Polymer. Die Materialien sind jedoch in der vorliegenden Art z. B. aufgrund ihrer Zusammensetzung und niedrigen Viskosität nicht modellierbar, so daß ihre Verwendung zur Herstellung von Paßkörpern, die auf medizinischem oder zahnmedizinischem Gebiet Anwendung finden sollen, beispielsweise von Zahnersatz, nicht möglich ist. Auch eine schichtweise Modellation von Zahnrestorationen durch additives Aufbringen und Härten von Schichten, gegebenen-

falls auch unterschiedlicher Werkstoffzusammensetzungen, wie sie bei der Fertigung von Zahnersatz in Kavitäten erforderlich ist, ist mit diesen Materialien nicht möglich. Die beschriebenen Techniken berücksichtigen ferner weder  
5 das Problem der Kompensation der Restschrumpfung bei der Herstellung der gewünschten Paßkörper noch biologische Kriterien oder ästhetische Gesichtspunkte wie Farbgebung, so daß die auf diese Weise erhältlichen Formkörper für eine medizinische Anwendung weitgehend ungeeignet sind.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Paßkörper bereitzustellen, die sich auf einfache Weise und ohne hohen labortechnischen Aufwand erzeugen lassen.

15

Diese Aufgabe wird durch den Gegenstand des Patentanspruchs 1 gelöst, also durch ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Paßkörpern, bei dem man mindestens eine keramisierbare Mischung, die wenigstens ein siliciumorganisches Polymer, ein oder mehrere reaktive Füllstoffe und gegebenenfalls weitere organische Materialien, Hilfs-und/oder Zusatzstoffe umfaßt, gegebenenfalls schichtweise in die gewünschte Form bringt, die Polymerbestandteile wenigstens  
20 partiell aushärtet und die hierdurch erhaltene Präkeramik ganz oder teilweise im wesentlichen unter Sauerstoffausschluß, bevorzugt unter einer Gasatmosphäre, besonders bevorzugt einer Reaktivgasatmosphäre, zur wenigstens teilweisen Keramisierung einem Pyrolyse- und Reaktionsprozeß und gegebenenfalls einem weiteren Oxidationsprozeß unterwirft.

25

30

Mit diesem Verfahren lassen sich vorteilhaft Paßkörper mit hoher Paßgenauigkeit herstellen, die hinsichtlich ihrer biologischen Verträglichkeit, ihrer Beständigkeit und ihrer Verschleißfestigkeit ausgezeichnete Eigenschaften aufweisen und die auch unter ästhetischen Gesichtspunkten akzeptabel  
35 sind. Unter keramischen Paßkörpern werden im folgenden auch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Paßkörper

35



verstanden, die nicht durchkeramisiert, sondern nur teilkeramisiert sind.

5 Gegenstand der Erfindung sind ferner keramische Paßkörper, die nach diesem Verfahren erhältlich sind, sowie deren Einsatz auf den Gebieten der Medizin oder Zahnmedizin, insbesondere deren Verwendung als medizinische oder zahnmedizinische Paßkörper. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind keramisierbare Mischungen und ihre Verwendung zur  
10 Herstellung keramischer Paßkörper.

Die Präkeramik besteht also wenigstens teilweise aus einer Polymermatrix, in die die reaktiven Füllstoffe und gegebenenfalls weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe eingelagert  
15 sind. Die Polymermatrix entsteht dabei durch wenigstens partielle Aushärtung des Polymeranteils.

Bei dem Pyrolyse- und Reaktionsprozeß werden die siliciumorganischen Polymere gegebenenfalls vollständig ausgehärtet und wenigstens teilweise keramisiert. Unter Keramisierung wird hierbei die wenigstens teilweise Umwandlung der siliciumorganischen Polymere in eine anorganische Matrix  
20 verstanden. Diese anorganische Matrix ist bevorzugt im wesentlichen eine ein- oder mehrphasige amorphe Matrix aus Siliciumcarbid ( $\text{SiC}$ ), Siliciumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) oder Mischungen davon, beispielsweise Oxycarbiden, Oxinitriden, Carbonitriden und Oxycarbonitriden. Sie kann aber auch eine teilkristalline oder kristalline Matrix  
25 sein, etwa nach entsprechender Temperaturbehandlung (Expositionstemperatur, Expositionszeit und ggf. Druck).  
30

Die reaktiven Füllstoffe reagieren während des Pyrolyse- und Reaktionsprozesses unter weitgehendem Sauerstoffabschluß wenigstens teilweise mit Zersetzungsprodukten der  
35 anwesenden Polymere und/oder dem gegebenenfalls anwesenden Reaktivgas zu Verbindungen, welche die Volumenschwindung des Polymers während der Pyrolyse wenigstens teilweise

ausgleichen. Diese Verbindungen sind vorzugsweise Carbide und/oder Nitride von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram, die zuvor als reaktive Füllstoffe verwendet wurden. Die reaktiven Füllstoffe sind bevorzugt feinverteilt in die Matrix eingelagert. Hierdurch werden Spannungen bei gleichzeitiger Erhaltung der Form des Paßkörpers minimiert.

Als siliciumorganische Polymere werden insbesondere Polysilane, Polycarbosilane, Polysilazane und/oder Polysiloxane verwendet. Die siliziumorganischen Polymere können übliche organische Reste wie Alkylgruppen, z.B. Methyl-, Ethyl- und Propylgruppen, und Arylgruppen, beispielsweise Phenylgruppen und alkylsubstituierte und unsubstituierte Phenylgruppen, aufweisen. Anstelle solcher Polymere können auch deren Zwischenverbindungen eingesetzt werden, vorzugsweise Aluminium-, Bor-, Titan- oder Zirkonium-haltige Zwischenverbindungen. Bevorzugt werden Polysiloxane verwendet. Die siliciumorganischen Polymere können auch in Mischung aus zwei oder mehr Polymeren, gegebenenfalls auch zusammen mit anderen organischen Materialien verwendet werden. Derartige organische Materialien können sowohl in fester als auch flüssiger Form vorliegen; es handelt sich beispielsweise um Polymere, bevorzugt Kunststoffe, wie sie in der Zahnheilkunde gebräuchlich sind, beispielsweise Poly(meth)acrylate und Polysulfone, die gegebenenfalls auch als Komposits zusammen mit üblichen Füllstoffen vorliegen können. Sowohl bei den siliciumorganischen Polymeren als auch bei den organischen Polymeren kann es sich auch um wachsähnliche Substanzen handeln.

Zweckmäßig weist wenigstens eines der gegebenenfalls in Mischung vorliegenden Polymere, insbesondere ein siliciumorganisches Polymer, eine oder mehrere, gegebenenfalls verschiedene, funktionelle Gruppen auf, die eine Polymervernetzung, insbesondere eine Vernetzung siliciumorganischer Polymere, erlauben. Vorteilhaft können funktionelle Gruppen

auch mit anderen herkömmlichen, beispielsweise ungesättigten, organischen Polymeren, wie sie insbesondere in der Zahntechnik zur Anwendung kommen, reagieren. Bevorzugt sind hierbei beispielsweise funktionelle Gruppen, die eine, beispielsweise lichtinduzierte, Polymerisation mit in der Zahnheilkunde üblichen Acrylat und/oder Methacrylatsystemen ermöglichen. Geeignet zur Polymervernetzung sind allgemein beispielsweise funktionelle Gruppen, die ethylenische Doppelbindungen aufweisen, insbesondere vinylfunktionelle Gruppierungen. Besonders geeignet sind Polymere mit funktionellen Resten von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen, z.B. acryl- und/oder methacrylfunktionellen Resten. Als Beispiele geeigneter siliziumorganischer Polymere sind Acryloxypropyl- oder Methacryloxypropyl-funktionelle Siliciumpolymere, beispielsweise Siloxane, zu nennen. Geeignet sind ebenso funktionelle Gruppen, z. B. Mercaptogruppen, die eine, beispielsweise radikalinduzierte, Additionsvernetzung mit anderen ungesättigten Kunststoffen, z. B. konventionellen Dentalkunststoffen oder Dentalkomposits, ermöglichen.

Besonders bevorzugt ist wenigstens eine der funktionellen Gruppen eine Vinylgruppe, da Vinylgruppen auch Quervernetzungen der siliciumorganischen Polymere nach einem Hydrosilierungsmechanismus erlauben.

Durch geeignete Wahl der funktionellen Gruppen lassen sich z. B. die Eigenschaften der Formkörper variieren. Insbesondere kann die Elastizität eingestellt und die Sprödigkeit vermindert werden, eine entscheidende Voraussetzung zur Reproduktion der feinen Ränder bei Zahnersatz. Je nach Anwendungszweck können daher Mischungen von siliciumorganischen Polymeren, gegebenenfalls zusammen mit weiteren organischen Polymeren eingesetzt werden, um die Eigenschaften anwendungsspezifisch zu optimieren.

Besonders bewährt haben sich Systeme, deren Grundlage eine Mischung aus vinylhaltigen, beispielsweise Vinyl-terminalen Polydimethylsiloxanen, und H-terminalen Polydimethylsiloxanen darstellt, wobei das Mischungsverhältnis der Polymere bevorzugt so gewählt wird, daß das Verhältnis von Vinylgruppen zu Wasserstoffgruppen ungefähr 1:1 beträgt. Diese Polymere können zusätzlich weitere funktionelle Gruppen aufweisen. Diesem System können wie beschrieben weitere siliciumorganische oder organische Polymere mit oder ohne zusätzliche funktionelle Gruppen zugemischt werden.

Für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren gut geeignet sind allgemein Siliciumpolymere mit Vinylgruppen, die verteilt über das gesamte Molekül vorliegen. Bevorzugte Siliciumpolymere, die allein oder in Kombination untereinander oder mit oben genanntem System eingesetzt werden können, umfassen Vinylmethyl-terminale Polydimethylsiloxane, Vinylphenyl-terminale Polydimethylsiloxane, Divinylmethyl-terminale Polydimethylsiloxane, Monovinylmethyl-Monotrimethylsilyl-terminale Polydimethylsiloxane, Vinylmethyl-terminal Polydimethylsiloxane mit beispielsweise 0,3-0,4% Methylvinylsiloxan als Copolymer, Vinylmethyl-terminale Polydimethylsiloxane in Dispersion mit Vinyl-Q-Resin, Polydimethylsiloxane mit terminalem Wasserstoff, Methacryloxypropyl-terminale Polydimethylsiloxane, Monomethylmethacryloxypropyl-terminale Polydimethylsiloxane, Poly(acryloxypropyl-methyl)siloxane und cyclische Polyvinylmethylsiloxane.

Je nach Anwendungszweck können die Polymere weitere, gegebenenfalls unterschiedliche funktionellen Gruppen besitzen oder es können entsprechende Polymere zugemischt werden. Polymere, die radiopaque funktionelle Gruppen und/oder Comonomere beinhalten, beispielsweise Iodopropyl-funktionelle Siloxane, z. B. (Iodopropyl)methyl-siloxan, führen zu einer röntgenopaken Polymermatrix. Zum Einsatz als Zahnrestaurationswerkstoff mit kariespräventiver Wirkung können

zusätzlich fluorhaltige Polymere, beispielsweise Polyfluoralkylmethoxysiloxane, zugemischt werden. Die Zugabe von Mercapto-funktionellen Polymeren, beispielsweise Siloxanen, kann in einer vereinfachten bzw. optimierten Benetzbarkeit von gegebenenfalls anwesenden und weiter unten beschriebenen Inertfüllern, Verstärkungspartikeln und Makrofüllkörpern resultieren.

Unter reaktiven Füllstoffen oder Reaktivfüllern sind diejenigen Stoffe zu verstehen, die unter den Bedingungen der Pyrolyse mit Zersetzungsprodukten des Polymers, beispielsweise mit Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffspezies, einem Reaktivgas, beispielsweise Stickstoff, und falls erforderlich gegebenenfalls bei einer weiteren Oxidationsreaktion auch mit Sauerstoff zu reagieren vermögen und dadurch carbonisiert, nitridiert und ggf. oxidiert werden können. Geeignet hierfür sind Füllstoffe, wie sie in der DE-A-39 26 077 beschrieben sind, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Aluminium, Bor und Silicium und/oder intermetallische Verbindungen der 4. - 6. Nebengruppe des Periodensystems mit Bor, beispielsweise TiB, Silicium und Aluminium. Die reaktiven Füllstoffe liegen bevorzugt in metallischer Form vor, können aber beispielsweise auch in Form metallorganischer oder salzartiger Verbindungen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt als Füllstoff, insbesondere unter Biokompatibilitätsgesichtspunkten, ist Titan in metallischer Form und bevorzugt in hochreiner Form (>99%, Reintitan). Bei Verwendung von Titan bilden sich bei dem Pyrolyse- und Reaktionsprozeß unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre u. a. Titannitrid und/oder Titancarbonitrid, die eine etwa goldgelbe Farbe aufweisen können.

Soweit die Reaktivfüller in fester Form eingesetzt werden, beträgt ihre mittlere Teilchengröße zweckmäßig nicht mehr als 80µm, bevorzugt nicht mehr als 10µm und liegt besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 1µm. Zwar sind auch Teilchen-

größen über 80  $\mu\text{m}$  möglich, die mechanischen Eigenschaften und die Kompensation der Volumenschwindung verschlechtern sich jedoch mit zunehmender Korngröße. Die untere Grenze wird im wesentlichen nur durch die zur Verfügung stehenden  
5 Mühlen bestimmt.

Die Mischung kann gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten, beispielsweise inerte Füllstoffe (Inertfüller oder Verstärkungspartikel), Farbstoffe und Stabilisatoren. Die  
10 Zugabe inerter Füllstoffe erfolgt zur räumlichen Stabilisierung der Füllstoffe gegeneinander in der erfindungsgemäß verwendeten Ausgangsmischung, da ein hoher Gehalt an inerten Füllstoffen einer Entmischung der Zusammensetzung aus  
15 siliciumorganischem Polymer und Füllstoffen sowie der Volumenschwindung bei der Pyrolyse entgegenwirkt, zur Einstellung eines Viskositätsbereichs, in dem die Mischung modellierbar wird, sowie zur Anpassung des Paßkörpers an indikationsspezifische Anforderungen bezüglich Verschleiß und  
20 Belastung, als Haftvermittlersubstrate zur gegebenenfalls später erfolgenden Verblendung beispielsweise mit konventionellen Dentalporzellanen oder Glasurmassen und/oder zur Farbanpassung. Geeignete Inertfüller bzw. Verstärkungspartikel sind beispielsweise unter den Bedingungen der Pyrolyse stabile Füllstoffe, beispielsweise keramische, insbesondere  
25 silikatkeramische, oxidkeramische oder nichtoxidkeramische Partikel, Platelets oder Whisker, oder Füllstoffe aus Metall oder Metallverbindungen, beispielsweise Titanitrid, zweckmäßig mit einer Größe unter 200 $\mu\text{m}$ , bevorzugt unter 100 $\mu\text{m}$ , und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 30 $\mu\text{m}$ ,  
30 sowie Aerosile von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ .

Als Farbstoffe kommen insbesondere die in der Dentalmedizin üblichen Metalloxide zur Anwendung.

35 Hilfsstoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen, sind beispielsweise Polymerisationskatalysatoren und Initiatoren und Inhibitoren. Die Zugabe der-

artiger Hilfsstoffe erfolgt beispielsweise, um eine Vernetzung und damit eine Aushärtung von Polymerkomponenten zu beschleunigen oder um eine verfrühte Reaktion der Polymerkomponenten zu vermeiden.

5

Als Polymerisationskatalysatoren oder Initiatoren eignen sich die üblichen chemischen und thermischen Katalysatoren und Initiatoren und/oder Photoinitiatoren. Die Verwendung von Photoinitiatoren wird bevorzugt, wenn beispielsweise bei Anwesenheit lichtinduziert härthbarer Polymerkomponenten eine rasche Stabilisierung zur Präkeramik in der gewünschten Form unter Lichteinwirkung, z. B. in einer Zahnkavität im Munde des Patienten, erfolgen soll. Geeignet hierfür sind die bei der Aushärtung dentaler Kunststoffe üblichen Initiatoren, beispielsweise organische Peroxide wie Benzoylperoxid und Dichlorbenzoylperoxid, oder Ethylbenzoin. Die lichtinduzierte Aushärtung läßt sich dann unter Einwirkung einer geeigneten Lichtquelle und zweckmäßig bei Wellenlängen zwischen 350 und 650 nm, beispielsweise mit UV- oder Laserlicht, durchführen. Damit läßt sich eine rasche Aushärtung wenigstens der Oberfläche des Formkörpers erzielen. Bevorzugte thermische Katalysatoren sind metallische Katalysatoren, insbesondere Platinkatalysatoren, die die Quervernetzung der siliciumorganischen Polymere, wie z. B. Siloxanen, nach einem Hydrosilierungsmechanismus katalysieren. Zweckmäßig für Polysiloxanenthaltende erfindungsgemäße Mischungen wird Platin in Form eines Platin-divinyltetramethylsiloxan-Komplexes, beispielsweise als 3-3,5%ige Lösung von Platin in Vinyl-terminalem Polydimethylsiloxan). Die eingesetzte Menge Katalysator bestimmt sich allgemein nach üblichen Kriterien, beispielsweise in Abhängigkeit von der Temperatur, dem gewünschten Verarbeitungsintervall und der Härtezeit. Das Platinsystem liefert beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 0,5 µg pro Gramm siliciumorganischem Polymer gute Ergebnisse.

35